



BREVET D'INVENTION

REC'D 14 APR 2003

WIPO

PCT

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


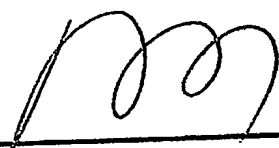
Important !

Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES DATE 18 FEV 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0202093 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 18 FEV. 2002 PAR L'INPI		18 FEV 2002 (Réserve à l'INPI) 18 FEV. 2002		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet CHAILLOT 16/20, avenue de l'Agent Sarre B.P. n° 74 92703 COLOMBES CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B1881 FR					
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 1130					
2 NATURE DE LA DEMANDE			Cochez l'une des 4 cases suivantes		
Demande de brevet			<input checked="" type="checkbox"/>		
Demande de certificat d'utilité			<input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire			<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale			N° _____ Date ____/____/____		
ou demande de certificat d'utilité initiale			N° _____ Date ____/____/____		
Transformation d'une demande de brevet européen			<input type="checkbox"/>		
Demande de brevet initiale			N° _____ Date ____/____/____		
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition aqueuse de polymère à base d'une dispersion aqueuse de bitume et d'une dispersion aqueuse de polyuréthane, procédé de préparation et utilisations.					
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE			Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
5 DEMANDEUR			<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
Nom ou dénomination sociale			ATOFINA		
Prénoms					
Forme juridique			S.A.		
N° SIREN				
Code APE-NAF				
Adresse	Rue	4/8, cours Michelet			
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX			
Pays			FRANCE		
Nationalité			Française		
N° de téléphone (facultatif)					
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					

REMISE 128 PIÈCES DATE 75 INPI PARIS LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 0202093	DB 540 W / 190600
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B1881FR	
6 MANDATAIRE			
Nom		CHAILLOT	
Prénom		Geneviève	
Cabinet ou Société		Cabinet CHAILLOT	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		92-1048	
Adresse	Rue	16/20, avenue de l'Agent Sarre B.P. n° 74	
	Code postal et ville	92703	COLOMBES CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 41 19 27 77	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 84 24 07	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		cabinet@chaillot.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) G. CHAILLOT Mandataire 92-1048		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  	

COMPOSITION AQUEUSE DE POLYMERE A BASE D'UNE DISPERSION
AQUEUSE DE BITUME ET D'UNE DISPERSION AQUEUSE DE
POLYURETHANNE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS.

La présente invention se rapporte au domaine des
5 bitumes en émulsion, en particulier au domaine des bitumes
en émulsion (dispersion aqueuse) modifiés par une
dispersion aqueuse de polymère et plus particulièrement au
domaine des bitumes en émulsion modifiés par une dispersion
aqueuse de polyuréthane spécifique.

10 L'utilisation de mélanges bitume-polymère est
largement connue, particulièrement dans le domaine routier
et dans le domaine de l'étanchéité en particulier sous
forme de membranes et de revêtements. L'incorporation de
polymères dans les bitumes modifie leurs propriétés dans le
15 sens d'une amélioration du comportement thermique, qui se
caractérise par une augmentation de la température
d'écoulement (fluage) et par une diminution de la
température de rigidification (fissuration), avec pour
conséquence une amélioration de l'allongement et de la
20 résistance à la rupture et à la déchirure.

Parmi les diverses applications industrielles des
émulsions de bitume, on peut citer par exemple la
réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité
sous enrobés routiers, d'enrobés routiers, d'enrobés coulés
25 à froid ou slurry, de liants d'agglomération, de
revêtements de protection de canalisations, de couches
d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de
moquettes, de revêtements insonorisants et amortissants.
Dans tous les cas, il s'agit d'une dispersion de bitume ou
30 de produit bitumineux dans une phase aqueuse obtenue à
l'aide d'un tensioactif et grâce à un apport d'énergie
apportée soit par un moulin colloïdal soit par tout autre
dispositif propre à assurer la dispersion. Généralement, et
selon le type d'émulsifiant utilisé lors de la préparation
35 de l'émulsion, on distingue deux types d'émulsions : les
émulsions aqueuses anioniques et les émulsions aqueuses
cationiques.

Les premières (i.e. anioniques) trouvent généralement leurs applications dans le bâtiment et travaux publics (BTP) ou la construction et les travaux de génie civil, pour l'étanchéité, le collage et les revêtements de protection extérieure. Elles sont notamment fortement utilisées dans le domaine de l'étanchéité des toitures (flat roof et built-up roofs). Les propriétés essentielles pour ces applications sont l'élasticité du bitume, la bonne ~~résistance à haute température (faible fluage) et aux~~ basses températures (résistance à la fissuration), ainsi qu'une bonne adhérence sur substrat acier et béton et une faible absorption d'eau (i.e. bonne imperméabilité). En effet, les bitumes utilisés dans l'étanchéité des toitures doivent supporter de forts écarts de températures en cycle saisonnier sur des durées de vie de plusieurs années. Les bitumes en émulsion non modifiés par un additif polymère en général ne permettent pas d'obtenir des performances suffisantes. En effet, les propriétés mécaniques des bitumes sont très sensibles à la température. Ils deviennent souvent trop rigides et fragiles aux températures hivernales, alors qu'ils ont tendance à fluer aux températures élevées, par exemple en été. D'autre part, les bitumes présentent en général une adhérence faible sur des substrats conventionnels tels que les bétons et l'acier. Souvent l'application d'une couche de primaire est donc nécessaire, ce qui implique des coûts de production supplémentaires. Enfin, leur imperméabilité ainsi que leur tenue aux attaques chimiques sont souvent insuffisantes.

Les secondes (i.e. cationiques) sont utilisées en général comme liant dans la réalisation ou la réparation des revêtements routiers. Les propriétés que l'on cherche à améliorer sont alors la résistance à l'orniérage (c'est-à-dire la capacité du bitume à résister à l'abrasion, au fluage et au vieillissement induit par le passage des véhicules), la résistance à la fissuration à basse température ainsi que l'adhérence sur les granulats.

US 4 724 245 décrit un procédé qui consiste à préparer un mélange de bitume, de polybutadiène hydroxytéléchélique, désigné ci-après par PBHT et à l'émulsionner en phase aqueuse, la réticulation se produisant par addition de polyisocyanate dispersé en phase aqueuse.

Le brevet US 3 909 474 décrit un procédé similaire à partir d'un bitume préalablement oxydé, la réticulation se produisant par oxydation du PBHT.

10 Le brevet US A 3 932 331 décrit une méthode pour rompre et durcir rapidement une émulsion de bitume en incorporant un prépolymère uréthane à terminaisons isocyanate (NCO). Lorsque le prépolymère est ajouté à l'émulsion de bitume, cela rend impossible le stockage du
15 mélange émulsion bitume-polymère, l'isocyanate réagissant avec l'eau de l'émulsion.

DE 40939151 décrit une composition obtenue par réaction d'un prépolymère avec une dispersion de composé oléfinique insaturé, de polyuréthane ou de bitume.

20 DE 4408154 décrit un revêtement à base d'une émulsion de bitume contenant un prépolymère polyuréthane avec des NCO terminaux.

La plupart de ces procédés, connus dans l'état de l'art, nécessitent l'utilisation de compositions à deux
25 composants réactifs (2K) avec la présence forcée d'un composant isocyanate et un contrôle strict des conditions opératoires aussi bien en termes d'environnement et de sécurité/hygiène qu'en termes techniques de dosage strict des composants réactifs pour avoir des performances
30 satisfaisantes. Plus particulièrement, compte tenu des conditions d'application souvent imposées (ex. contraintes climatiques : température et humidité), la structure et les performances applicatives du produit fini sont souvent très difficiles à reproduire. D'autre part, la réaction
35 évolutive du composant isocyanate peut très bien perturber la stabilité fragile de la dispersion dans son ensemble.

La présente invention remédie à ces problèmes en proposant une solution à base d'une composition aqueuse de polymère équivalente à une composition monocomposante (1K) non réactive. En effet, il y a absence de tout composant réactif susceptible d'être affecté par les conditions opératoires d'application ou d'affecter les conditions de sa mise en œuvre en termes d'hygiène, de sécurité ou d'environnement par son usage.

Le premier objet de la présente invention est donc une composition aqueuse de polymère comprenant :

- a) au moins une dispersion aqueuse de bitume
- b) au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane, ce polyuréthane étant obtenu à partir d'un composant polyol comprenant au moins un polydiène hydroxylé.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de la composition définie selon l'invention, par simple mélange physique d'une dispersion aqueuse de bitume et d'une dispersion aqueuse de polyuréthane, les deux émulsions étant compatibles. Ce procédé permet de modifier le bitume et d'améliorer l'ensemble de ses propriétés et par conséquent d'offrir de nouvelles solutions techniques dans le domaine de l'étanchéité pour BTP, de la construction et du génie civil. Ce procédé a pour avantage de proposer un système sans isocyanate libre (free-NCO), monocomposant, homogène et stable. De plus, le film de bitume-polymère se forme et durcit par simple évaporation de l'eau, dans les conditions ambiantes d'application.

Un autre objet de l'invention concerne une composition de revêtement comprenant au moins une composition aqueuse de polymère telle que définie selon l'invention.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition aqueuse de polymère de l'invention dans la réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité sous enrobés routiers, de revêtements

d'étanchéité pour toitures, d'enrobés routiers, d'enrobés coulés à froid ou slurry, de liants d'agglomération, de revêtements de protection de canalisations, de couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, de revêtements insonorisants et amortissants ou isolants.

L'invention concerne aussi un procédé d'utilisation de la composition aqueuse de polymère telle que définie selon l'invention, qui comprend les étapes suivantes :

- a) mélange d'au moins une dispersion aqueuse de bitume et d'au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane telle que définie selon l'invention,
- b) application directe du mélange obtenu à l'étape a), sur l'objet ou substrat d'application,
- c) séchage / filmification par simple évaporation de l'eau

les trois étapes a) b) et c) pouvant être conduites sur le lieu même de l'application et dans les conditions ambiantes du lieu d'application.

Un dernier objet de l'invention concerne des produits finis tels que des revêtements, enduits superficiels, couches d'étanchéité sous enrobés routiers, revêtements d'étanchéité pour toitures, enrobés routiers, enrobés coulés à froid ou slurry, liants d'agglomération, revêtements de protection de canalisations, couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, revêtements insonorisants et amortissants ou isolants, obtenus selon le procédé d'utilisation de l'invention ou à partir d'une composition de dispersion aqueuse de polymère telle que définie selon l'invention.

La demanderesse a en effet découvert que l'addition de dispersion aqueuse de polyuréthane, désigné ci-après par PUD, dans une dispersion aqueuse (émulsion) de bitume permettait l'obtention d'un mélange stable au stockage et d'améliorer de façon très significative les

performances mécaniques en termes de tenue thermique à basses et hautes températures (problème de rigidification et résistance au fluage) et en particulier les propriétés mécaniques telles que la contrainte et l'allongement à la rupture du bitume modifié qui résulte de la présence de PUD. De plus, les propriétés d'adhérence du bitume sur acier ou béton sont considérablement améliorées, ainsi que l'imperméabilité à la vapeur d'eau pour les applications comme revêtements ou couches d'étanchéité.

10 La demanderesse a découvert aussi que lorsque la dispersion de polyuréthane est réalisée à partir d'un polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT), les propriétés de résistance aux agressions chimiques sont particulièrement améliorées.

15 Selon l'invention, la dispersion aqueuse de polyuréthane peut être préparée suivant un procédé décrit dans WO 99/4894 et comprenant les étapes suivantes :

- (a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant :
- 20 - d'un composant polyisocyanate et
- d'un composant polyol comprenant un diol, portant au moins une fonction acide neutralisée, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH et dans un rapport compris entre 1,5
- 25 et 2,5
- (b) dispersion du prépolymère dans l'eau
(c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine
(d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane contenant des fonctions urée.

30 Le composant polyuréthane de la composition de dispersion aqueuse de polymère selon l'invention représente de 2 à 50% et de préférence de 5 à 25% en poids par rapport au poids total bitume + polyuréthane, le poids étant exprimé en matière sèche.

35 De préférence, le polydiène hydroxylé est choisi parmi les oligomères de diènes conjugués hydroxytéléchéliques qui peuvent être obtenus par différents

procédés tels que la polymérisation radicalaire de diènes conjugués ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde d'hydrogène ou un composé azoïque tel que l'azobis-
5 2,2'[méthyl-2, N-(hydroxy-2 éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diènes conjugués ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphthalène dilithium.

Selon la présente invention, le composant polyol
10 du polyuréthane est constitué d'au moins 50% et de préférence d'au moins 80% en poids d'au moins un oligomère de diène conjugué hydroxytélechélifique. Celui-ci est sélectionné préférentiellement parmi les oligomères hydroxytélechéliques dérivés de : butadiène, isoprène,
15 chloroprène, pentadiène-1,3, cyclopentadiène et de leurs mélanges. La masse moléculaire moyenne en nombre des oligomères utilisables peut varier de 500 à 15 000 et de préférence de 1 000 à 3 000, l'indice d'hydroxyle exprimé en milliéquivalents par gramme (méq/g) est de 0,5 à 5 et de
20 préférence de 0,7 à 1,8 et leur viscosité est comprise entre 1 000 et 10 000 mPa.s.

On utilisera de préférence un polydiène-polyol à base de butadiène et plus particulièrement hydroxytélechélifique. Avantagusement, le polydiène-polyol
25 comprend 70 à 85% en mole de préférence 80% de motifs 1-4 et 15 à 30% de préférence 20% de motifs 1-2. A titre d'illustration de polydiènes-polyols, on citera le polybutadiène à terminaisons hydroxylées commercialisé par la Société ATOFINA sous les dénominations de Polybd®R45 HT
30 et Polybd®R20 LM. Peuvent également convenir comme polydiènes hydroxylés les copolymères hydroxylés de diènes conjugués avec les monomères vinyliques et/ou acryliques tels que le styrène ou l'acrylonitrile. De même, peuvent convenir pour cette utilisation les oligomères
35 hydroxytélechéliques de butadiène époxydés sur la chaîne ou bien encore des oligomères de diènes conjugués

hydroxytélechéliques, partiellement ou totalement hydrogénés.

Le diol portant au moins une fonction acide neutralisée peut être l'acide diméthylolpropionique
5 neutralisé par la triéthylamine.

Un diol court peut aussi faire partie du composant polyol utilisé pour la préparation du polyuréthane. Comme exemples de tels diols, on peut citer
le 2-éthyl 1,3-hexanediol, la N,N' (bis 2-hydroxypropyl)-
10 aniline. La quantité d'un tel diol est avantageusement comprise entre 1 et 30 parties en poids pour 100 parties de polydiène à terminaisons hydroxylées.

Selon la présente invention, le polyisocyanate utilisé pour la préparation de la dispersion aqueuse de
15 polyuréthane peut être un polyisocyanate aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique ayant au moins deux fonctions isocyanates dans sa molécule.

A titre d'illustration de polyisocyanates aromatiques, on citera le 4,4'-diphényl-méthane
20 diisocyanate (MDI), les MDI modifiés liquides, les MDI polymériques, le 2,4- et le 2,6-tolylène diisocyanate (TDI) ainsi que leurs mélanges, le xylylène diisocyanate (XDI), le triphénylméthane triisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate (TMXDI), le paraphénylène diisocyanate (PPDI),
25 le naphtalène diisocyanate (NDI).

Parmi les polyisocyanates aromatiques, l'invention concerne de préférence le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et tout particulièrement les MDI modifiés liquides.

30 A titre d'illustration de polyisocyanates aliphatiques, on citera l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et ses dérivés, le triméthylhexaméthylène diisocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanates cycloaliphatiques, on citera l'isophorone diisocyanate
35 (IPDI) et ses dérivés, le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate et le cyclohexyl diisocyanate (CHDI).

On peut ajouter un catalyseur qui peut être choisi dans le groupe comprenant des amines tertiaires, des imidazoles et des composés organométalliques.

A titre d'illustration d'amines tertiaires, on
5 peut citer le diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane (DABCO).

A titre d'illustration de composés organométalliques, on peut citer le dibutyldilaurate d'étain, le dibutyldiacétate d'étain.

Les quantités de catalyseur peuvent être
10 comprises entre 0,01 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polyol (polydiène à terminaisons hydroxyles et diol à fonction acide).

La quantité d'isocyanate est avantageusement telle que le rapport molaire NCO/OH est supérieur à 1,4 et
15 de préférence compris entre 1,5 et 2,5. Les fonctions OH sont celles du polydiène hydroxylé et du diol à fonction acide et du diol court.

La quantité de diol contenant des fonctions acides neutralisées est avantageusement telle qu'on ait 0,2
20 à 2,5 fonction carboxylate par chaîne de polydiène à terminaisons hydroxyles. La présence d'un solvant est nécessaire pour permettre d'effectuer la synthèse du prépolymère, ce solvant devant être facile à éliminer à l'étape (d). On utilise de préférence la méthyléthylcétone
25 (MEK). Cette étape (a) s'effectue dans des réacteurs agités conventionnels.

La quantité d'eau de l'étape (b) est telle qu'on obtienne à l'étape (d) une dispersion contenant de 20 à 60 et de préférence de 30 à 50% en poids de matières solides
30 (Extrait Sec : ES). L'introduction de l'eau dans l'étape (b) se fait avantageusement dans un réacteur agité. Cette étape (b) peut s'effectuer sous pression ou non, mais il est plus simple de se situer à la pression atmosphérique. La température de cette étape peut varier de l'ambiante
35 (20°C) à 80°C et de préférence c'est la température ambiante (20°C).

Comme allongeur de chaîne à l'étape (c), on peut citer un allongeur type diamine et plus particulièrement l'hydrazine en solution aqueuse ou l'éthylène diamine ou l'isophorone diamine ou l'hydroxylamine. La réaction d'allongement peut s'effectuer à une température allant de l'ambiante à 80°C et de préférence à la température ambiante sous pression atmosphérique. L'allongement des chaînes dans la dispersion peut être suivi par dosage volumétrique des fonctions isocyanate au cours du temps. La durée de réaction est de l'ordre de 10 minutes.

L'étape (d) peut être réalisée par exemple par une distillation qu'on effectue dans un dispositif habituel.

Les dispersions aqueuses obtenues ne contiennent pas de quantité substantielle de solvant (de préférence < 5%), elles ont une faible viscosité, par exemple de 4 à 10 mPa.s et contiennent de 20 à 60% et de préférence de 30 à 50% en poids de solides (ES).

Concernant le procédé de préparation de la composition aqueuse de polymère selon l'invention, les proportions de dispersions respectives de bitume et de polyuréthane sont dans un rapport en poids allant de 2 à 75% de dispersion, pour des dispersions de bitume et de polyuréthane ayant des taux d'extrait sec indépendamment variables dans une plage allant de 20 à 60% en poids et, de préférence, de 30 à 50% en poids, de chaque dispersion.

En ce qui concerne les compositions de revêtement selon l'invention, elles peuvent servir à la réalisation de revêtement ou d'enduit de protection, d'étanchéité ou d'insonorisation ou d'amortissement pour application routière, de toiture, dans le bâtiment ou dans l'industrie.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

35 EXEMPLES

Une dispersion aqueuse de polyuréthane est typiquement obtenue à partir d'un pré-polymère uréthane

terminé isocyanate contenant des groupements fonctionnels anioniques (c'est-à-dire des groupements carboxyliques) ou cationiques afin de permettre la mise en émulsion. Ce pré-polymère est tout d'abord neutralisé et dispersé dans l'eau. L'étape suivante consiste à augmenter le poids moléculaire ou réaliser un allongement de chaîne par l'addition d'une diamine pour obtenir une dispersion de polyuréthane polyurée (PUD). On pourra à titre d'exemple, sans pour cela être restrictif quant au type de PUD couvertes par le présent brevet, choisir une PUD anionique obtenue à partir d'un polybutadiène hydroxylé comme décrit dans la demande de brevet n° FR98.03793.

Dispersion Aqueuse de polyuréthane	
Composition	Dispersion anionique de polyuréthane à base polybutadiène hydroxylé (Poly bd R45HT® d'ATOFINA)
Extrait sec	37,9 % en poids
pH	7,3

A un bitume en émulsion aqueuse à structure alvéolaire exempt de charge (émulsion pouvant être utilisée comme un enduit polyvalent à base de bitume pour l'étanchéité, le collage, l'isolation, la protection et le dallage), on ajoute cette dispersion aqueuse de polyuréthane. Les mélanges des ces deux émulsions ont été réalisés à température ambiante avec un agitateur à pales à faible rotation pendant dix minutes dans les proportions pondérales [m1,m2] suivantes : [0,100], [5,95], [10,90], [20,80], [50,50], [75,25], [100,0] où m1 représente la masse de dispersion aqueuse de polyuréthane PUD et m2 la masse d'émulsion de bitume.

Emulsion de bitume	
Composition	émulsion anionique de bitume
Extrait sec	48 % en poids
pH	9,5

Stabilité au stockage

La stabilité au stockage des mélanges d'émulsions à été suivie sur une période de 1 mois à température ambiante. Il est possible d'obtenir des mélanges stables à des taux de PUD allant jusqu'à 50 parties en poids pour 50 parties en poids de dispersion de bitume, aucune séparation de phase n'étant observée. La stabilité au stockage est donc jugée bonne. Les résultats sont détaillés dans le tableau 1 suivant.

10

Tableau 1 : Evaluation de la stabilité du mélange en fonction de la composition PUD/dispersion de bitume, après un mois de stockage

PUD (parties en poids)	0	5	10	20	50	75	100
Emulsion de bitume (parties en poids)	100	95	90	80	50	25	0
1 mois à température ambiante	stable	stable	stable	stable	stable	instable	stable

15

Evaluation des propriétés à chaud et à froid

L'ensemble des échantillons a été analysé en DMA afin de suivre l'évolution des propriétés en température et plus précisément de déterminer l'influence du taux de modifiant PUD sur les limites hautes et basses d'utilisation du bitume. Les modules E' (module dynamique de stockage) et E'' (module dynamique de perte), ainsi que le facteur de perte $\tan \delta = E''/E'$ ont été mesurés par analyse DMA entre -100°C et $+100^{\circ}\text{C}$ à une fréquence de $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$.

Une température limite haute a pu être mise en évidence. Cette température correspond au seuil d'écoulement du bitume, et au-delà de celle-ci les

propriétés de l'échantillon ne sont plus mesurables et à laquelle l'essai a donc été stoppé. Pour le bitume [100:0], le seuil d'écoulement, comme précédemment défini, est situé à $T[100:0] = 31^{\circ}\text{C}$. Cette température augmente clairement
 5 lorsque le bitume est modifié par la PUD (entre parenthèses parties en poids " émulsion bitume " : " PUD "). Ainsi on obtient $T[95:5] = 54,7^{\circ}\text{C}$, puis on obtient $T[90:10] = 66,7^{\circ}\text{C}$ et $T[80:20] > 100^{\circ}\text{C}$, comme décrit dans le tableau 2.

De même pour la détermination d'une température
 10 limite basse, nous nous sommes fixé un critère T^* de rigidification comme étant la température à laquelle le module E' (Module Dynamique de Stockage déterminé par DMA à la fréquence de $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$) du bitume modifié augmente d'une 1/2 décade par rapport au module E' à température
 15 ambiante ($RT = 20^{\circ}\text{C}$). Selon ce critère, nous obtenons alors $T^* [100:0] = +4^{\circ}\text{C}$ pour le bitume de référence, puis pour les bitumes modifiés $T^* [95:5] = -18,1^{\circ}\text{C}$, $T^* [90:10] = -9,9^{\circ}\text{C}$, $T^* [80:20] = -11,9^{\circ}\text{C}$, $T^* [50:50] = -32,6^{\circ}\text{C}$ et enfin $T^* [25:75] = -53,3^{\circ}\text{C}$.

20

Tableau 2 : Mesure des températures d'écoulement et de rigidification en fonction de la composition dispersion bitume/PUD (PU : polyuréthane sec)

Dispersion anionique Polyuréthane à base de PBHT (parties en poids)		0	5	10	20	50	75	100
Emulsion anionique de bitume (parties en poids)		100	95	90	80	50	25	0
Taux en % de Polyuréthane sec (PU) dans le mélange (rapport pondéral de solides)		0	3,98	8,06	16,48	44,12	71,64	100
T au seuil d'écoulement	$^{\circ}\text{C}$	31	54,7	66,7	>100	>100	>100	>100
T^* au seuil de rigidification	$^{\circ}\text{C}$	4	-18,1	-9,9	-11,9	-32,6	-53,3	-62,2

Ces mesures montrent clairement que le seuil de plasticité du bitume de référence est élargi grâce à l'utilisation de PUD comme modifiant. Les propriétés à haute température (i.e. fluage) sont améliorées ainsi que
5 la résistance à la fissuration à basse température.

Evaluation de l'adhérence sur acier

Les différentes émulsions de bitume modifié par la PUD ont ensuite été appliquées en film d'1 mm
10 d'épaisseur sur acier. Le substrat acier sélectionné est un acier conventionnel (low carbon mild steel) préalablement traité en surface par grenaillage. Un test d'adhérence sur acier a été réalisé selon la norme RENAULT D51 1755, qui consiste à coller un plot circulaire de diamètre Ø 20 mm
15 sur le revêtement au moyen d'une colle époxy bi-composant (ARALDITE / CIBA GEIGY). Ce plot est ensuite arraché à une vitesse de 10 mm/min sur une machine de traction suivant le schéma décrit ci-dessous. La force maximale à l'arrachement, ainsi que le faciès de rupture (rupture
20 cohésive ou adhésive) sont alors notés.

Le bitume seul ne présente qu'une adhérence très faible sur acier grenaillé. Lorsque le taux de modifiant augmente, l'adhérence est améliorée de façon très significative. Le mélange émulsion de Bitume/PUD [5:95]
25 possède une adhérence à 1,38 MPa, puis 3,37 MPa pour [20:80] et supérieure à 4 MPa pour [50:50] et [75:25]. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Evaluation de l'adhérence sur béton

30 Pour ces tests, nous avons utilisé des dalles de béton de dimension 40 X 40 X 5 cm de type référence LUCIANA. Elles ont été préalablement dépoussiérées et rincées à l'eau, puis placées au moins 24 heures en étuve ventilée à 50°C pour séchage. Les différentes émulsions
35 modifiées PUD sont alors coulées sur la plaque de béton pour former un revêtement d'environ 1 mm d'épaisseur. La

plaque revêtue est laissée une semaine à température et humidité ambiante. Un test d'adhérence comme précédemment décrit est alors réalisé. Les résultats confirment que les propriétés d'adhérence du bitume sont améliorées par
5 l'addition de PUD et particulièrement à des taux compris entre 10 et 20%, pour lesquels une rupture cohésive dans le substrat béton est observé. Les résultats sont regroupés dans le tableau récapitulatif 3.

10 Evaluation de la perméabilité à la vapeur d'eau

A partir des différentes émulsions de bitume modifié PUD, des films de 2 mm d'épaisseur sont réalisés. Les échantillons ont été placés 2 heures en étuve ventilée à 50°C puis une semaine à température ambiante au
15 laboratoire pour achever la filmification, avant le découpage des éprouvettes de test. Les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau ont été effectuées selon la norme ASTM E 96 E (38°C / 90% d'humidité relative HR). Une nette amélioration des propriétés d'imperméabilité du film
20 est observée grâce à l'utilisation de PUD. Les résultats sont regroupés dans le tableau récapitulatif 3.

Evaluation des propriétés mécaniques

A partir des différentes émulsions de bitume
25 modifié PUD des films de 2 mm d'épaisseur sont réalisés. Les échantillons ont été placés 2 heures en étuve ventilée à 50°C puis une semaine à température ambiante au laboratoire pour achever la filmification, avant le découpage des éprouvettes pour tests mécaniques. La
30 contrainte à la rupture est quasiment nulle pour le bitume seul, alors qu'on obtient des valeurs bien supérieures à 1 MPa avec un taux de polymère modifiant PU sec (polyuréthane) de l'ordre de 16%. Cette contrainte comme l'allongement à la rupture croît avec l'augmentation du
35 taux de polymère modifiant PU (voir tableau 3)

Tableau 3: Récapitulatif des propriétés du bitume modifié,
en fonction de la composition dispersion bitume/PUD

Dispersion anionique Poly-uréthanne à base de PBHT (p. en poids)		0	5	10	20	50	75	100
Emulsion anionique de bitume (p. en poids)		100	95	90	80	50	25	0
Taux de PU sec dans le mélange (taux en poids pour 100 parties de solides)		0	3,98	8,06	16,48	44,12	71,64	100
Adhérence sur acier (Renault D51 1755)	MPa	0	1,38	-	3,37 cohésif bitume	4,63 cohésif bitume	4,16 cohésif bitume	7,9 cohésif bitume
Adhérence sur béton (Renault D51 1755)	KN	2,66 cohésif bitume	2,77 cohésif bitume	3,48 cohésif béton	3,04 cohésif béton	3,13 cohésif béton	1,95 adhésif	2,13 adhésif
Perméabilité à la vapeur d'eau (ASTM E96E)	g.500p m/mm². 24h	295,2	247,5	102,4	103,38	16,68	15,7	26
Contrainte à la rupture (ASTM D412-98a)	MPa	≈ 0	≈ 0	≈ 0	1,4	2,1	2,6	5,1
Allongement à la rupture (ASTM D624-00e1)	%	≈ 0	≈ 0	≈ 0	19	80	265	413
Déchirure (ASTM D2240-00)	N/mm	non mesurable	non mesurable	non mesurable	13,7	17,1	17,8	21,6
Dureté	Shore A	non mesurable	non mesurable	non mesurable	63	70	69	70
T au seuil d'écoulement	°C	31	54,7	66,7	>100°	>100°	>100°	>100°
T* au seuil de rigidification	°C	4	-18,1	-9,9	-11,9	-32,6	-53,3	-62,2

REVENDICATIONS

- 1 - Composition aqueuse de polymère comprenant :
- a) au moins une dispersion aqueuse de bitume
 - 5 b) au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane, caractérisée en ce que ledit polyuréthane est obtenu à partir d'un composant polyol comprenant au moins un polydiène hydroxylé.
- 10 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins 50% et de préférence au moins 80% en poids dudit composant polyol est constitué par au moins un oligomère de diène conjugué hydroxytéléchélique.
- 15 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit oligomère est sélectionné parmi les oligomères à base de : butadiène, isoprène, chloroprène, pentadiène-1,3 ou cyclopentadiène ou de leur mélanges.
- 20 4 - Composition selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que ledit oligomère a une masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 500 à 15 000 et de préférence 1 000 à 3 000.
- 25 5 - Composition selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que ledit oligomère a un indice d'hydroxyle exprimé en méq/g de 0,5 à 5 et de préférence de 0,7 à 1,8.
- 30 6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit composant polyol comprend en plus un diol portant au moins une fonction acide neutralisée.
- 35 7 - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit diol est l'acide diméthylolpropionique neutralisé par la triéthylamine.
- 8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ledit polyuréthane est obtenu à partir d'un composant polyisocyanate, comprenant au moins

- 18 -

un polyisocyanate aliphatique, aromatique ou cycloaliphatique ayant une fonctionnalité d'au moins égale à 2.

9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que pour l'obtention dudit polyuréthane les proportions du composant polyisocyanate et du composant polyol sont telles que le rapport global NCO/OH est compris entre 1,5 et 2,5.

~~10 - Composition selon l'une des revendications 1~~
10 à 9, caractérisée en ce que ladite dispersion aqueuse de polyuréthane est obtenue avec un allongeur de chaîne choisi parmi les diamines.

11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polyuréthane représente de 2 à 50% et de préférence de 5 à 25% en poids par rapport au poids total bitume + polyuréthane, le poids étant exprimé en matière sèche.

12 - Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite dispersion aqueuse de polyuréthane est obtenue suivant un procédé comprenant les étapes suivantes :

- (a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant :
 - d'un composant polyisocyanate et
 - 25 - d'un composant polyol comprenant un diol, portant au moins une fonction acide neutralisée, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH et dans un rapport compris entre 1,5 et 2,5
- 30 (b) dispersion du prépolymère dans l'eau
- (c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine
- (d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane contenant des fonctions urée.

13 - Procédé de préparation d'une composition
35 telle que définie à l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ladite composition est préparée par simple mélange de :

- i) au moins une dispersion aqueuse de bitume
- ii) au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12.

5 14 - Procédé de préparation selon la revendication 13, caractérisé en ce que la proportion pondérale de la dispersion de polyuréthane représente de 2 à 75% du total de dispersions bitume et polyuréthane, pour des dispersions de bitume et de polyuréthane ayant des
10 taux d'extrait sec indépendants et variant dans une plage allant de 20 à 60% et de préférence de 30 à 50% en poids de chaque dispersion.

 15 - Procédé de préparation selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la
15 dispersion aqueuse de polyuréthane est préalablement et séparément préparée suivant les étapes suivantes :

- (a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant d'un polyisocyanate, d'un polyol et d'un diol contenant au moins une fonction
20 acide neutralisée, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH
- (b) dispersion du prépolymère dans l'eau
- (c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine
- (d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion
25 aqueuse de polyuréthane contenant des fonctions urée.

 16 - Composition de revêtement comprenant au moins une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé défini selon l'une des revendications 13 à 15.

30 17 - Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit revêtement est un revêtement ou enduit de protection, d'étanchéité ou d'insonorisation ou d'amortissement pour application routière, de toiture, dans le bâtiment ou dans l'industrie.

35 18 - Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé défini selon l'une des revendications 13 à

15 dans la réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité sous enrobés routiers, de revêtements d'étanchéité pour toitures, d'enrobés routiers, d'enrobés coulés à froid ou slurry, de liants d'agglomération, de
5 revêtements de protection de canalisations, de couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, de revêtements insonorisants et amortissants ou isolants.

~~19 - Procédé d'utilisation selon la revendication~~

10 18, caractérisé en qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) mélange d'au moins une dispersion aqueuse de bitume et d'au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane telle que définie à l'une des revendications 1 à 12,
- 15 a) application directe du mélange obtenu à l'étape a), sur l'objet ou substrat d'application,
- b) séchage / filmification par simple évaporation de l'eau,

les étapes a) b) et c) pouvant être conduites sur le lieu
20 même de l'application et dans les conditions ambiantes du lieu d'application.

20 - Revêtements, enduits superficiels, couches d'étanchéité sous enrobés routiers, revêtements d'étanchéité pour toitures, enrobés routiers, enrobés
25 coulés à froid ou slurry, liants d'agglomération, revêtements de protection de canalisations, couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, revêtements insonorisants et amortissants ou isolants, obtenus par le procédé tel que défini selon la
30 revendication 19, ou à partir d'une dispersion de bitume modifié telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé tel que défini à l'une des revendications 13 à 15.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

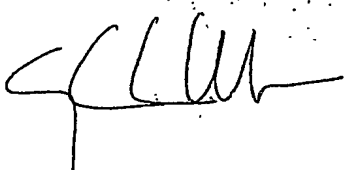
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B1881FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/02093	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition aqueuse de polymère à base d'une dispersion aqueuse de bitume et d'une dispersion aqueuse de polyuréthane, procédé de préparation et utilisations.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONNET	
Prénoms		Evelyne	
Adresse	Rue	18, Grande Avenue	
	Code postal et ville	60260	LAMORLAYE - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MARTIN	
Prénoms		Laurent	
Adresse	Rue	Itabashi-ku Narimasu, 1-8-19-302,	
	Code postal et ville		175-0094 TOKYO - JAPON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) G. CHAILLOT Mandataire 92-1048		 25/03/02	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.